

Japanese Patent Registration No. 2729236

Registration Date: December 19, 1997

Application No.: 1-65421

Application Date: March 17, 1989

Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

[TITLE OF THE INVENTION]

ADHESIVE COMPOSITION

Problem to be Solved:

The present invention provides an adhesive composition which exhibits excellent adhesiveness with respect to teeth and can be used as a composition having wide application as a polymerizable monomer.

Solution:

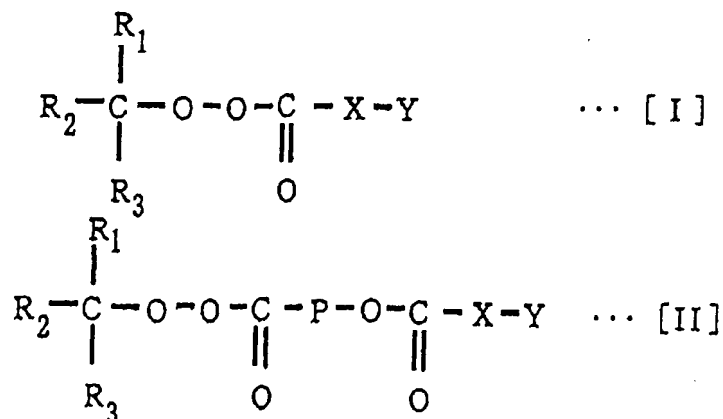
What is claimed is:

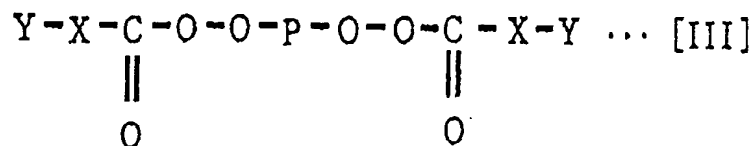
1. An adhesive composition comprising a polymerizable monomer (A) and a polymerization initiator (B),

wherein said polymerization initiator (B) comprises:

a peroxide (b-1) represented by Formulae [I],

[II] or [III]:





(Formulae I, II, III)

in which R₁, R₂ and R₃ are same or different, and each is a hydrogen atom, an alkyl group, a phenyl group, a substituted phenyl group, a cyclohexyl group or a substituted cyclohexyl group, X is an alkylene group, a vinylene group or a phenylene group, Y is a carboxyl group, an acid anhydride group, a phosphate group or a borate group, and P is an alkylene group or a substituted alkylene group, and,

a radical generator and/or a photopolymerization initiator (b-2),

wherein said radical generator is one or more compounds selected from the group consisting of a trialkylborane and analogues thereof and a barbituric acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2729236号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月18日

(24) 登録日 平成9年(1997)12月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/00			C 0 9 J 4/00	
A 6 1 K 6/00			A 6 1 K 6/00	A
// C 0 8 F 4/32			C 0 8 F 4/32	

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平1-65421	(73) 特許権者	999999999 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	平成1年(1989)3月17日	(73) 特許権者	999999999 今井 庸二 千葉県千葉市中央区登戸1丁目22番14号
(65) 公開番号	特開平2-245080	(72) 発明者	今井 庸二 千葉県千葉市登戸1丁目22番14号
(43) 公開日	平成2年(1990)9月28日	(72) 発明者	門磨 義則 東京都目黒区東山2丁目15番地
		(72) 発明者	小島 克則 東京都東大和市蔵敷3丁目691-2
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎
		審査官	川上 美秀
		(56) 参考文献	特開 昭61-233069 (J P, A)

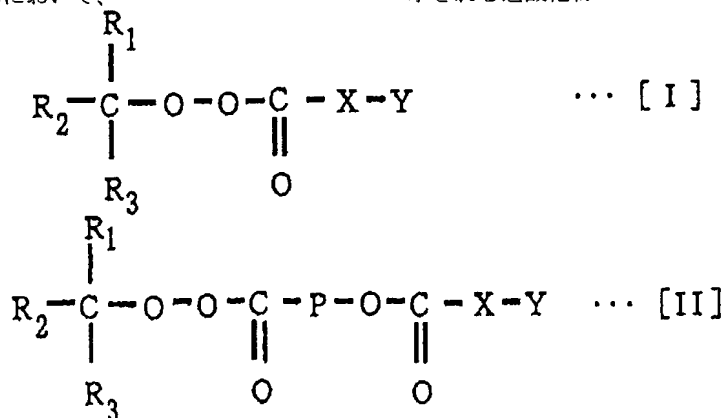
(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

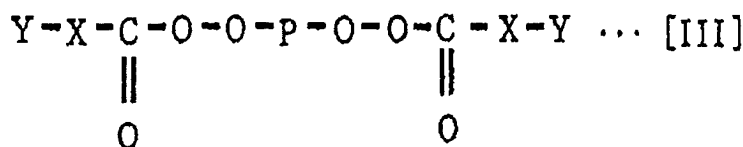
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重合性モノマーと、(B) 重合開始剤とを含む接着剤組成物において、

(B) 重合開始剤として、

(b-1) 下記一般式 [I]、[II] または [III] で示される過酸化物：





(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、シクロヘキシル基または置換シクロヘキシル基であり、 X はアルキレン基、ビニレン基またはフェニレン基であり、 Y はカルボキシル基、酸無水物基、リン酸基またはホウ酸基であり、 P はアルキレン基または置換アルキレン基である。)と、

(b-2) ラジカル発生剤および/または光重合開始剤とを含有し、

上記ラジカル発生剤が、トリアルキルボランおよびその類縁体、バルビツール酸類のうちから選択される1種以上の化合物であることを特徴とする接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、接着剤組成物に関し、さらに詳しくは、常温付近での硬化性に優れ、特に歯科用接着剤として有効な接着剤組成物に関する。

発明の技術的背景

歯科治療などの医療分野では、歯質特に象牙質と、他の材料たとえば高分子、金属、歯科用陶材などを強固に接着する必要がある、このための接着剤がすでに提案されている。

このような歯科用接着剤としては、(i) 重合性モノマーとしてのメチルメタクリレート (MMA) と、(ii) 重合触媒としての過酸化ベンゾイルと芳香族第3級アミン系との混合系あるいはこの混合系にスルフィン酸塩を添加した系と、(iii) 充填剤としてのポリメチルメタクリレート (PMMA) とからなる接着剤組成物、あるいは(i) 重合性モノマーとしてのMMAと、(ii) 光増感剤としてのカンファーキノンと、還元剤としてのN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートとからなる光重合開始剤と、(iii) 充填剤としてのPMMAとからなる接着剤組成物、さらには(i) 重合性モノマーとしてのMMAと、(ii) 接着促進モノマーとしての4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物 (4-META) と、(iii) 重合触媒としてのトリーn-ブチルボラン酸化物 (TBBO) と、(iv) 充填剤としてのPMMAとからなる接着剤組成物などが提案されている。

このように従来知られている接着剤組成物では、重合性モノマーの重合開始剤として種々の化合物が用いられているが、TBBOを用いる場合を除き、接着促進モノマーを添加しても十分な接着力は得られていない。

また重合開始剤としてのTBBO系化合物を含む接着剤組成物では、重合開始剤を多量に用いなければ、十分な接着力が得られず、また硬化速度も遅く、しかも重合性モノマーとしてはほぼMMAしか利用できず、メタクリル酸

ジエステル類を重合性モノマーとして用いることができなかった。

上述のように、歯質に対して強い接着性を示すとともに、重合性モノマーとしてMMA以外のモノマーを用いることができるような接着剤組成物の出現が望まれている。

ところで本発明者らは、上記のようなMMA/PMMA/4-META/TBBOあるいはMMA/PMMA/TBBOからなる接着剤組成物が歯質に対してかなり強い接着力を示すため、この接着メカニズムについて検討したところ、この接着剤組成物中に含まれるMMAや4-METAがTBBOの効果により歯質から重合するため比較的強い接着力が得られることを見出した。

さらに詳しく述べると、MMA/4-META/TBBO系接着剤組成物では、歯質特に象牙質を、3%塩化第二鉄を含む10%クエン酸水溶液で前処理した後に該接着剤組成物を用いて歯質とたとえばアクリル系高分子、金属とを接着すると、大きな接着力が得られるのに対し、歯質を無処理あるいはクエン酸水溶液またはリン酸水溶液で処理しただけでは、あまり大きな接着力を得ることはできない。このことは、上記の接着剤組成物では、塩化第二鉄が接着において重要な役割を果たしていることを意味している。この塩化第二鉄の果たす役割について検討したところ、塩化第二鉄が歯質に吸着され、この歯質に吸着された塩化第二鉄が4-METAおよびTBBOと相乗的に働き、MMAの重合を促進していることを見出した。そして歯質部分からまずMMAの重合が開始されるためにそこでの重合収縮歪が減少し、歯質コラーゲンのマトリックス効果によるMMAポリマーの分子量の増大によって歯質部分が強化され、強い接着力が得られることを見出した。

本発明者らは、上記のような知見に基いてさらに鋭意検討したところ、接着剤組成物に重合開始剤として、歯質に対して親和性を有する過酸化物を重合開始剤の成分として添加することにより、歯質に対して優れた接着性を示すとともに、かつ重合性モノマーとして広範な化合物を用いることができるような接着剤組成物が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、歯質特に象牙質に対して優れた接着性を示すとともに、硬化速度も大きく、かつ重合性モノマーとして広範なモノマーを用いることができるような接着剤組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

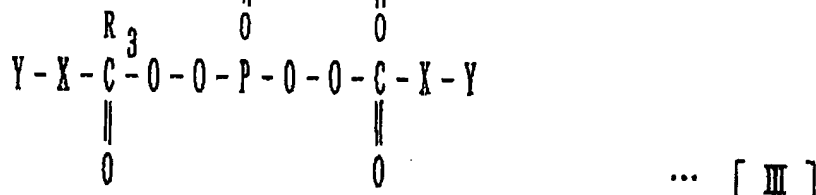
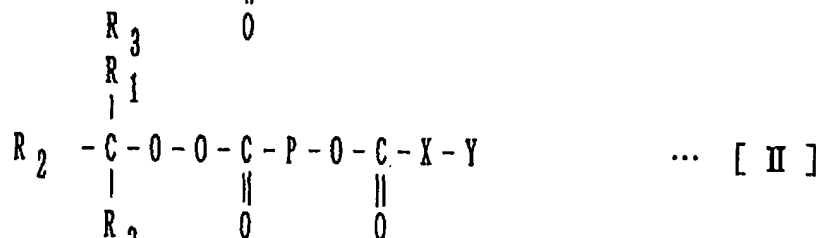
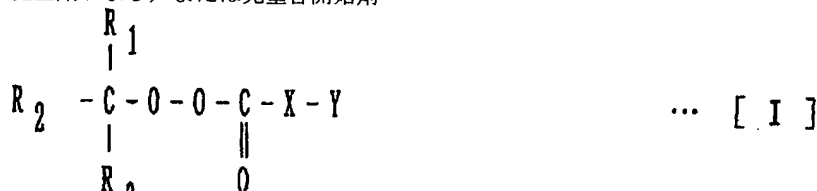
本発明に係る接着剤組成物は、(A) 重合性モノマー

と、(B) 重合開始剤とを含む接着剤組成物において、

(B) 重合開始剤として、

(b-1) 下記一般式 [I]、[II] または [III] で示される過酸化物と、

(b-2) ラジカル発生剤および/または光重合開始剤



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、シクロヘキシル基または置換シクロヘキシル基であり、 X はアルキレン基、ビニレン基またはフェニレン基であり、 Y はカルボキシル基、酸無水物基、リン酸基またはホウ酸基であり、 P はアルキレン基または置換アルキレン基である。)

本発明に係る接着剤組成物は、重合開始剤として上記のような反応性基 Y を有する過酸化物(b-1)と、ラジカル発生剤および/または光重合開始剤(b-2)とを含んでいるので、歯質特に象牙質に対して優れた接着性を示すとともに、硬化速度も大きく、かつ重合性モノマーとして広範なモノマーを用いることができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係る接着剤組成物について、具体的に説明する。

本発明に係る接着剤組成物は、(A) 重合性モノマーと、(B) 重合開始剤とを含んでいるが、以下各成分について説明する。

本発明では、(A) 重合性モノマーとしては、エチレン性二重結合を有する重合可能な化合物が用いられ、具体的には、下記のような化合物が用いられる。

メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル

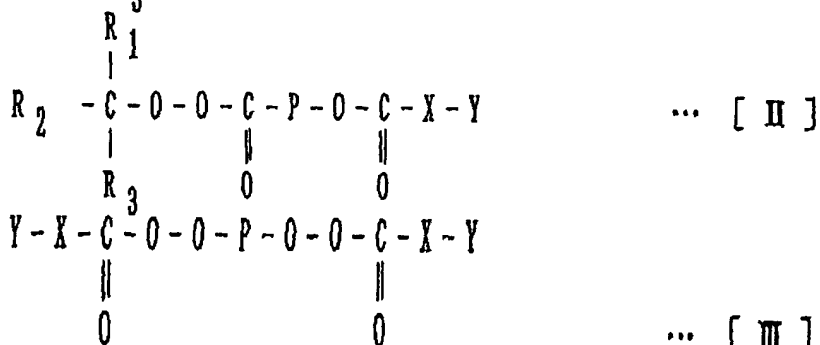
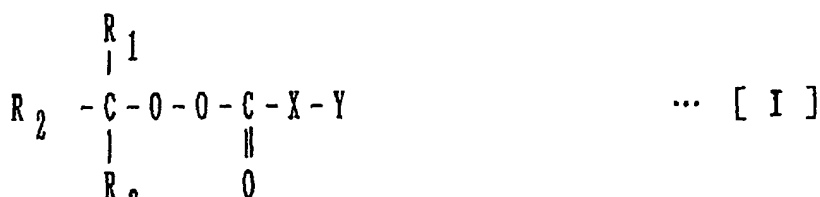
とを含有し、

上記ラジカル発生剤が、トリアルキルボランおよびその類縁体、バルビツール酸類のうちから選択される1種以上の化合物であることを特徴としている。

酸またはメタクリル酸のアルキルエステルまたはグリシジルエステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トルエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコールなどのジアクリル酸エステルあるいはジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリアクリル酸エステルあるいはトリメタクリル酸エステル類；テトラメチロールエタンのトリアクリル酸エステルあるいはトリメタクリル酸エステル類；テトラメチロールエタンのテトラアクリル酸エステルあるいはテトラメタクリル酸エステル類；ビスフェノール-A-ジメタクリレート、ビスフェノール-A-ジグリシジルメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェノール)プロパン；アクリル酸、メタクリル酸、無水メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、p-メタクリロキシ安息香酸、N-2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピル-N-フェニルグリシン、4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物など。

このうち特に、メチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、ジアクリル酸またはジメタクリル酸のエステルが好ましい。

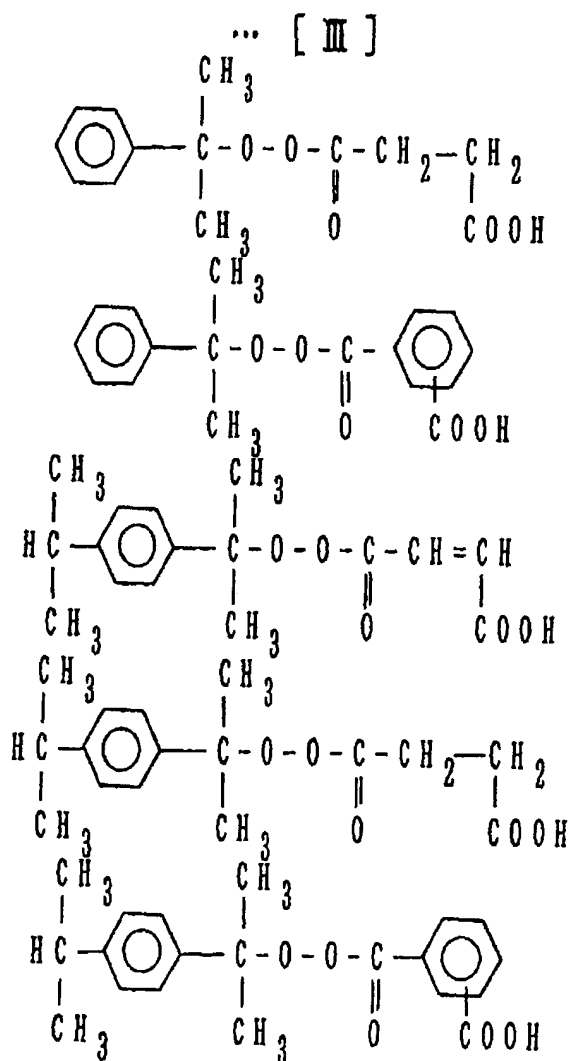
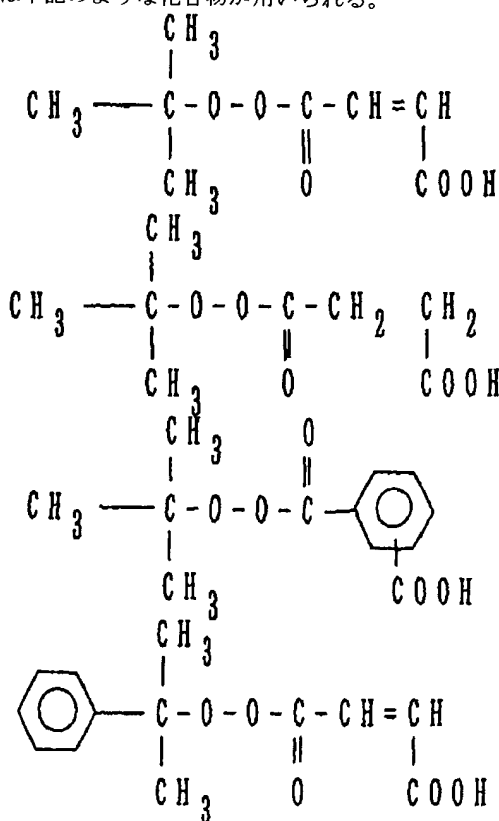
本発明では、(B) 重合開始剤として、少なくとも下記一般式 [I] ~ [III]

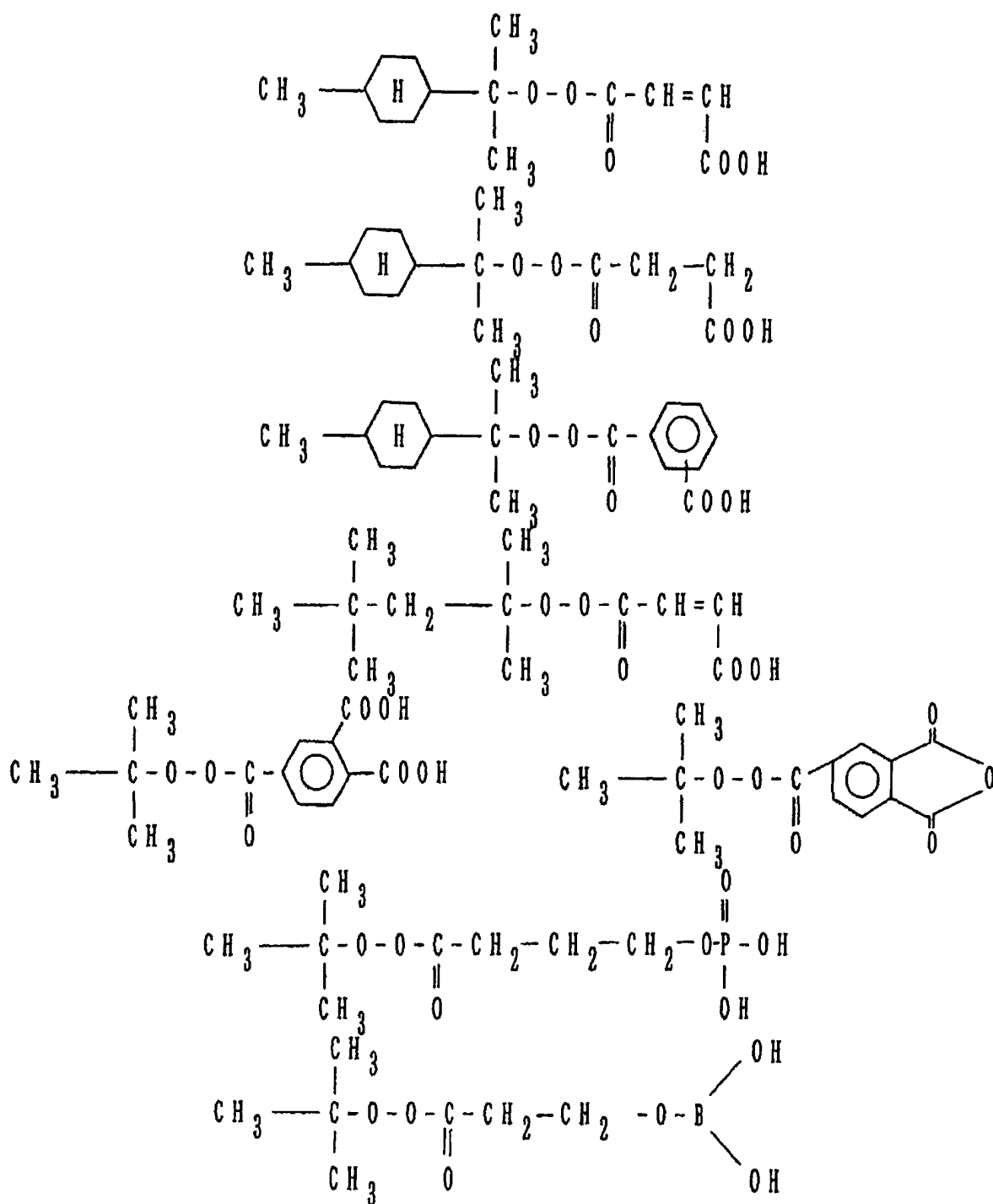


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、シクロヘキシル基または置換シクロヘキシル基であり、 X はアルキレン基、ビニレン基またはフェニレン基であり、 Y はカルボキシル基、酸無水物基、リン酸基またはホウ酸基であり、 P はアルキレン基または置換アルキレン基である。)

で示される化合物を含んでいる。

上記一般式 [I] で示される化合物としては、具体的には下記のような化合物が用いられる。

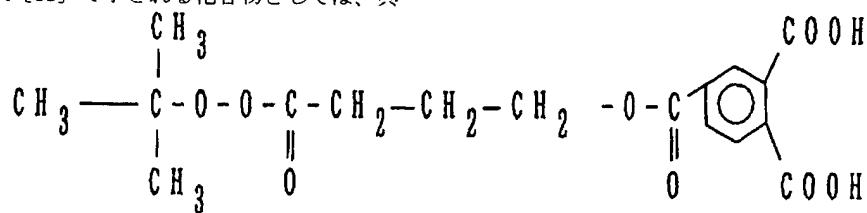


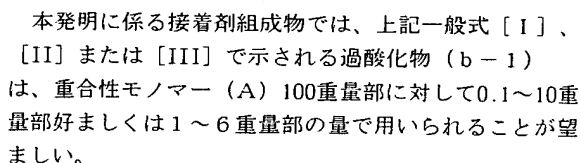
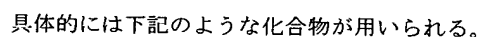


など。

また上記一般式〔II〕で示される化合物としては、具

体的には下記のような化合物が用いられる。





本発明では、(B)重合開始剤として、上記のような過酸化物(b-1)以外に、下記のような他の重合開始剤(b-2)を併用して常温重合が可能となるようにする。このような他の重合開始剤(b-2)としては、下記のようなラジカル発生剤および/または光重合開始剤(b-2)が用いられる。

このようなラジカル発生剤としては、具体的には、下記のような化合物が用いられる。

(i) トリアルキルボランおよびその類縁体

具体的には、トリエチルボラン、トリプロピルボラン、トリイソプロピルボラン、トリ-n-ブチルボラン、トリ-n-アミルボラン、トリイソアミルボラン、トリ-sec-アミルボランなどが用いられる。またこれらの一部が酸化されたトリアルキルボラン類縁体を用いることができる。

(ii) バルビツール酸類

具体的には、5-メチルバルビツール酸、5-メチルチオバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、5-ブチルチオバルビツール酸、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3,5-トリメチルチオバルビツール酸などのバルビツール酸あるいはチオバルビツール酸と、銅アセチルアセテートまたは鉄アセチルアセテートと、メタクリロイルコリンクロリド、ジエチルメタクリロイルオキシエチルベンジルアンモニウムクロリド、ジメチルブチルp-ビニルベンジルアンモニウムクロリド、トリプロピルp-ビニルベンジルアンモニウムクロリドなどのアミン4級塩化物との混合物。

上記のようなバルビツール酸あるいはチオバルビツール酸誘導体と、塩化銅との混合物。

また光重合開始剤としては、たとえば2,3-ジオキソビシクロ[2,2,1]ヘプタン誘導体と、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-フェニルグリシン、P-ジメチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジメチルアニリン等のアミン類あるいは1,3,5-トリメチルチオバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸等のバルビツール酸またはチオバルビツール酸誘導体などの還元剤との組合せが用いられる。

本発明に係る接着剤組成物は、上記のような[A]重合性モノマーと[B]重合開始剤以外に、接着促進モノマーとして、4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、4-メタクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸などを含むこともできる。

さらに本発明に係る接着剤組成物は、ポリマー、フィラー、安定剤を含んでもよく、たとえばポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレートなどの単官能性モノマーの重合体または共重合体を、重合収縮を低下させたり、組成物の粘度を調整したりするためのポリマーとして含んでもよい。またフィラーとして、粒径1~100 μ m程度のガラスビーズ、酸化

アルミナ、 α -石英粉、コロイダルシリカなどを含んでもよく、安定剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチル-p-クレゾール、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンなどを含んでもよい。

本発明に係る接着剤組成物を用いて、歯質特に象牙質と他の物質とを接着するに際しては、歯質の表面を、たとえばクエン酸と塩化第二鉄とを含む水溶液あるいはクエン酸水溶液などで、また、エナメル質に対しては、リン酸水溶液で予め処理しておく、強い接着力が得られる。

本発明に係る接着剤組成物は、上記のように特に歯科治療用接着剤として好ましく用いられるが、他の用途たとえば人工骨用接着剤あるいは金属用接着剤としても用いることができる。

発明の効果

本発明に係る接着剤組成物は、重合開始剤として、上記のような反応性基Yを有する過酸化物を含んでいるので、常温重合用の重合開始剤を組合わせることにより、歯質に対して十分な接着性を示すとともに、硬化速度も大きく、かつ重合性モノマーとして広範なモノマーを用いることができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[接着力の評価方法]

(1) 常温重合型の場合

牛前歯をダイヤモンドカッターで切断し、層面側の象牙質面を接着試料とした。3%塩化銅を含む10%クエン酸水溶液で30秒処理し、水洗を30秒、乾燥を30秒間行なった後、直径5mmの円孔のあいた厚さ50 μ mのセロハンテープをはりつけ接着面積を規定した。接着剤組成物をそこにのせ、アクリル棒を接着させ、接着試験試料を作製した。30分間室温に放置し、さらに37 $^{\circ}$ Cの蒸留水中に24時間浸漬した後、引張り試験を行ない、接着強さを測定した。5個の試験片での平均値を求めた。

(2) 可視光線重合型の場合

接着剤組成物をのせるところまでは(1)と同様である。アクリル棒の代りに厚さ3mmのアクリル板を接着させ、2分間放置後、その板の上から可視光照射器(Kulzer社製、Translux)を用いて光を3分間照射した。照射後すぐに37 $^{\circ}$ Cの水に入れ、24時間放置後、瞬間接着剤でアクリル棒をつけ、引張り試験を行なった。

実施例1

メチルメタクリレート(MMA)にメタクリロイルコリンクロリド0.08%、銅アセチルアセトネート0.008%を溶かして液成分とし、ポリメチルメタクリレート(PMMA)系粉末に2%の1,3,5-トリメチル-2-チオバルビツール酸(TMTB)、1%のt-ブチルパーオキシマレイン酸(MA)を混ぜたものを粉成分とした。この粉と液を1:1で混合したものは6分30秒で硬化した。この混合物を用いて象牙質の接着を行なったところ、94kg/cm²の接

着力が得られた。

実施例2

実施例1において、MAを4%用いた他は、実施例1と同様にして行なったところ、硬化時間8分30秒、接着力87kg/cm²であった。

実施例3～7

実施例1において、実施例1に記載のモノマー、パーオキシエステル、還元剤を使用する代りに、液成分のMMAに5%の2-ヒドロキシエチルメタクリレートを加え、表1に記載のものを表1に示した量用いた他は、実施例1と同様の方法で行なった。

結果を表1に示す。

表 1

	パーオキシ エステル	還元剤	硬化時 間	接着力 (kg/cm ²)
実施例1	MA 1%	TMTB 2%	6分30秒	94
実施例2	MA 4%	TMTB 2%	8分30秒	87
実施例3	MA 1%	TMTB 2%	6分	105
実施例4	MA 1%	BB 2%	7分50秒	82
実施例5	SA 1%	BB 2%	3分50秒	81
実施例6	SA 2%	BB 2%	5分10秒	90
実施例7	PA 1%	BB 2%	9分30秒	81

SA: t-ブチルパーオキシコハク酸

PA: t-ブチルパーオキシフタル酸

BB: 5-ブチルパルビツール酸

実施例8

実施例1において、メタクリロイルコリンクロリド、銅アセチルアセテートの代りに0.02%の塩化第2銅を用いて、ほかは同様にして行なうと、硬化時間は7分、接着力は90kg/cm²であった。

比較例1

実施例1において、MAを加えなかったほかは、実施例1と同様の方法で行なったところ、硬化時間3分、接着力45kg/cm²であった。

実施例9

MMAに1%のカルファーキノン (CQ)、1%のN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) を溶かし、さらに1%のMAを加えたものを液成分とし、PMMA系粉末を粉成分とした。この粉と液の1:1の混合物は可視光を照射することにより、40秒で硬化した。この組成物

を用いて象牙質への接着力を測定したところ、70kg/cm²であった。

比較例2

実施例9において、MAを加えなかったほかは、実施例9と同様にして行なったところ、硬化時間40秒、接着力28kg/cm²であった。

実施例10

実施例9において、DMAEMAの代りに1%のTMTBを粉成分に加えたほかは、実施例9と同様にして行なったところ、硬化時間1分40秒、接着力96kg/cm²であった。

実施例11～13

実施例10において、実施例10に記載のパーオキシエステルの種類および量を表2に示したように代えたほかは、実施例10と同様の方法で行なった。

結果を表2に示す。

表 2

	パーオキシエス テル	硬化時間	接着力 (kg/cm ²)
実施例11	MA 3%	1分40秒	101
実施例12	MA 5%	1分40秒	137
実施例13	SA 3%	1分30秒	124

実施例14

実施例9において、DMAEMAを除き、3%のMAを用いたほかは、実施例9と同様にして行なったところ、硬化時間3分10秒、接着力89kg/cm²であった。

比較例3

実施例10において、MAを加えないで実施例10と同様にして行なったところ、硬化時間2分40秒、接着力32kg/cm²であった。

実施例15

実施例10において、CQの代りに1%の7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ [2,2,1] ヘプタン-1-カルボン酸を用いたほかは、実施例10と同様にして行なったところ、硬化時間1分20秒、接着力は110kg/cm²であった。